

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

KAISERLICHES



PATENTAMT.

## PATENTSCHRIFT

— № 66804 —

KLASSE 12: CHEMISCHE APPARATE UND PROCESSE.

DR. PHIL. WILLI LUZI IN LEIPZIG.

Verfahren zur Aufbereitung von Graphit. *SOLE M*

Patentirt im Deutschen Reiche vom 6. Juni 1891 ab.

Um für die verschiedensten Zwecke reinen und fein zertheilten Graphit herzustellen, bediente man sich bisher, abgesehen von der in vielen Fällen nicht genügenden mechanischen Zerkleinerung und Reinigung, des sogenannten Brodie'schen Verfahrens, welches zur besseren Kennzeichnung der neuen Methode hier kurz erläutert sei und in Folgendem besteht.

Grob gepulverter Graphit wird mit chlorsaurem Kali gemengt. Dieses Gemenge wird in einem eisernen Gefaß mit concentrirter Schwefelsäure, dem zweifachen Gewicht von dem des Graphits, gleichförmig angerührt und hierauf im Wasserbad erhitzt, bis sich keine Dämpfe von Unterchlorsäure mehr entwickeln; nach dem Erkalten wirft man die Masse in Wasser und wäscht sie gehörig aus. Der gewaschene und getrocknete Graphit wird hernach zum Rothglühen erhitzt; er schwillt dabei sehr auf und verwandelt sich in ein außerordentlich fein zertheiltes Pulver. Um ihn vollständig zu reinigen, wird er noch in Wasser eingerührt und geschlemmt. Dieses Verfahren eignet sich besonders für den blättrigen Graphit von Ceylon. Wenn demselben kieselhaltige Substanzen beigemengt sind und man ihn zur Bleistiftfabrikation verwendbar machen will, so muß man dem Gemisch von Schwefelsäure, Graphit und chlorsaurem Kali etwas Fluornatrium zusetzen, die Kieselerde entweicht dann als Fluorsilicium. Bei dieser Behandlung des Graphits bildet sich ein Oxydationsproduct desselben, welches mit der Schwefelsäure in Verbindung tritt; diese Verbindung zersetzt sich beim Glühen der Masse und hinterläßt den Graphit als ein außer-

ordentlich zartes Pulver. Anstatt des chlorsauren Kalis kann man zum Präpariren des Graphits auch zweifach chromsaures Kali anwenden; bloße Schwefelsäure ist aber ganz wirkungslos.

Dies das von Brodie für die Technik angegebene Verfahren. Weiter ist auch empfohlen worden, den Graphit bei obigem Verfahren anstatt mit chlorsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure mit einer Mischung von 1 Theil concentrirter Salpetersäure und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen bezw. zu kochen, ihn sodann mit Wasser auszuwaschen, zu trocknen und endlich zu glühen.

An Stelle dieser Verfahren bringt nun Erfinder das nachstehend beschriebene, welches vor allem den Vorzug hat, in unvergleichlich viel kürzerer Zeit zum Ziele zu führen, in Anwendung.

Der Graphit wird mit concentrirter Salpetersäure befeuchtet und hierauf so, wie er ist, also mit der Salpetersäure, sofort oder doch nach kurzer Zeit in starkes Feuer gebracht und geglüht. Dabei bläht er sich ganz außerordentlich auf, indem eigenthümliche, wurmförmliche Gebilde entstehen. Dieselben werden in Wasser eingebracht und darin herumgerührt, wobei die Beimengungen und Verunreinigungen sich theils zu Boden setzen, theils lösen, während der aufgeblähte Graphit so leicht ist, daß er auf dem Wasser schwimmt. Darauf wird er abgeschöpft und getrocknet. Nun ist er gereinigt und für gewisse Verarbeitungen fertig.

Der beim Glühen mit der Salpetersäure entstandene Graphit bildet einzelne, unter Um-

134 E 1  
ABGEGEBEN DEN 18. JANUAR 1892.

standen bis 15 cm lange und mehrere Centimeter im Umfang messende wurmhähnliche Gebilde. Dieselben sind graphitgrau, metallisch glänzend, wurmhähnlich geringelt und charakteristisch und gesetzmässig struirt. Das ganze Gebilde besteht aus dicht neben einander liegenden, im steilen Zickzack verlaufenden regelmässigen Quersalten, und auch in der Längsrichtung ziehen sich mehrere verschieden stark ausgeprägte, einander parallele Falten hin. Diese Körper sind äusserst leicht, schwimmen auf Wasser, Alkohol und Aether, und selbst, wenn man sie wochenlang unter Wasser gewaltsam festhält, um sie vollständig zu durchtränken, schwimmen sie beim Entfernen des Hindernisses sofort wieder oben auf. Ferner sind diese eigenthümlichen, wurmhähnlichen Gebilde ausserordentlich plastisch und lassen sich leicht in allerlei Formen pressen, ja sogar schon mit den Fingern kann man sie leicht zusammendrücken. Wird der Graphit vor dem Glühen mit der Salpetersäure etwas feiner zerkleinert, so werden die entstehenden Gebilde ausserordentlich zart und fein, der Graphit befindet sich alsdann in einem Zustande sehr weit fortgeschrittener Desaggregation.

In einem Zustande noch feinerer Vertheilung einerseits und einer eigenthümlichen Verfilzung der ausserordentlich feinen Graphitwürmerchen andererseits kann der Graphit versetzt werden, wenn man den nach obigem Verfahren behandelten und dadurch aufgeblähten Graphit nochmals in gleicher Weise behandelt. Der dabei resultirende Graphit befindet sich in einem Zustande ganz ausserordentlicher Plasticität und ist infolge seiner eigenthümlichen Beschaffenheit besonders als Filtermasse geeignet.

Dieses Verfahren soll erstens dazu dienen, Graphit zu reinigen und ihn in einen plastischen Zustand, sowie auch in einen Zustand feiner

Vertheilung zu versetzen. Der so aufbereitete Graphit soll allein oder mit anderen Stoffen gemischt folgende Verwendungen finden: zum Pressen von allerlei Dingen, wie Platten, Cylindern, Stäben u. s. w.; zu den verschiedensten Zwecken, z. B. zu elektrischen; bei der Bleistiftfabrikation; zum Glätten von Schiefspulver, Sprengstoffen und anderen Pulvern, um sie z. B. vor der Feuchtigkeit zu schützen; zur Herstellung von Legierungen; allein oder unter Zusatz anderer Substanzen als Ersatz der Holz- und Thier- (Knochen-) Kohle zum Entfärben, Reinigen, Desinficiren etc. von Flüssigkeiten; zum Anfertigen von allerlei Schmieren für Maschinen, Geräthschaften, Wagen, Gebrauchsgegenstände etc.; zum Schwarzen und Anfertigen von Ueberzugschmieren für Maschinen, Geräthschaften, Metalle, Gebrauchsgegenstände, Holz etc.; zum Anfertigen von Farben und Färbemitteln, u. A. für Glas und Porcellan; zum Anfertigen von sogenannten Schmelz- bzw. Probirkegeln und allen anderen feuerfesten Geräthschaften, wie Ofen, Ofenplatten, Kochgeschirren, Waschkesseln etc.; zur Herstellung von Graphit- und Kohlenstoffverbindungen, wie Graphitsäure etc.; zur Herstellung von Kitten; zur Darstellung von Polirmitteln und sogenanntem Foliment; zur Herstellung von Messerschärfmaschinen; zu galvanoplastischen Zwecken; zur Herstellung von sogenannten platinisirten Graphitbatterien und anderen Batterien; zur Darstellung des sogenannten Rost- oder Nadelpapiers.

#### PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Aufbereitung von Graphit, dadurch gekennzeichnet, dass man denselben mit concentrirter Salpetersäure anfeuchtet und sofort oder doch nach kurzer Zeit glüht und das entstandene Product mit Wasser abschlemmt.

N° 9922



A.D. 1891

PD 10/

132

le 5 L-12 14

Date of Application, 11th June, 1891

Complete Specification Left, 8th Mar., 1892—Accepted, 21st May, 1892

PROVISIONAL SPECIFICATION.

Improvements in the Treatment or Purification of Graphite to Render it Suitable for Industrial Purposes.

I, WILLIAM LUZI, Chemist, of 18, Hospitalstrasse, Leipzig, in the Kingdom of Saxony, do hereby declare the nature of this invention to be as follows:—

Hitherto it has been customary, to prepare finely divided graphite or black lead for various industrial purposes, by reducing it mechanically and treating it by Brodie's process, or a modification of the same, which process chiefly consists in mixing the purified and pulverized graphite with potassium chlorate, then adding concentrated sulphuric acid, heating the whole over the water bath, washing the product, and finally drying and calcining it.

The present invention has for its object, to produce the same result as Brodie's process, but in a much shorter time. For this purpose I employ one of the following processes:

1. Pulverized graphite is moistened with concentrated nitric or sulphuric acid, or with a mixture of the said liquids in any proportions, or with a solution of oxygenous salts (salts containing oxygen) in nitric or sulphuric acid or other acids or in mixtures of acids, then allowed to stand for a short time, and immediately afterwards calcined, which produces a strong and peculiar inflation of the mass.

2. Graphite is heated for some time with a solution of a bichromate, or of a permanganate in an acid or a mixture of acids, subsequently scooped out and calcined; the potassium chlorate usually employed being thus replaced by a bichromate or a permanganate, which has never before been used for such a purpose.

3. Graphite is mixed with potassium chlorate, nitric acid is added, the whole is heated for some time, subsequently washed and calcined. In some cases, it is not necessary to wash the material before calcining.

4. Graphite is heated for some time with concentrated nitric acid or concentrated sulphuric acid, then scooped out, washed (if required) and subsequently calcined. After having been calcined and thereby inflated, the graphite is thrown into water and stirred, during which operation the impurities are either dissolved, or collected at the bottom, while the inflated graphite is light enough to float on the water.

Subsequently the graphite is scooped off and is now ready to be used for certain purposes. For other purposes it should be more finely divided, which may be effected by using the graphite which has been treated by one of the above methods and thereby inflated, as a raw material for one of the four processes described above, that is to say, by treating the same material repeatedly.

Dated this 11th day of June 1891.

FAIRFAX & WETTER,  
433, Strand, London, Agents for the Applicant.

COMPLETE SPECIFICATION.

Improvements in the Treatment or Purification of Graphite to Render it Suitable for Industrial Purposes.

I, WILLIAM LUZI, Chemist, of 18, Hospitalstrasse, Leipzig, in the Kingdom of Saxony, do hereby declare the nature of this invention and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement:—

Hitherto it has been customary, to prepare finely divided graphite or black lead  
[Price 8d.]

Price 33p

*Luz's Improvements in the Treatment or Purification of Graphite.*

for various industrial purposes, by reducing it mechanically and treating it by Brodie's process, which chiefly consists in mixing the purified and pulverized graphite with potassium chlorate, then adding concentrated sulphuric acid, heating the whole over the water bath, washing the product, and finally drying and calcining it.

A modification of this process consists in heating the graphite with a mixture of 1 part of concentrated nitric acid and 4 parts of concentrated sulphuric acid, washing the product with water, subsequently drying and calcining the same.

In both cases the graphite expands peculiarly during calcination and assumes a state of fine distribution.

Instead of these known methods, I employ others, hereinafter described under 1 to 4, which differ essentially from the above by avoiding the separate operations of boiling, washing and drying, and substituting therefor a simple calcination with the necessary reagents. They also show, that it is unnecessary, to separate the graphite from the respective reagent before calcination, which has hitherto been done in Brodie's process.

First method: Pulverized graphite (either coarse or fine) is moistened with concentrated nitric or sulphuric acid, or with a mixture of the said liquids in any proportions, or with a solution of oxygenous salts, (salts containing oxygen) in nitric or sulphuric acid or other acids or in mixtures of acids, then allowed to stand for a short time, and immediately afterwards calcined, which produces a strong and peculiar inflation of the mass.

The vermiform product thus obtained is very plastic and can be easily pressed into various moulds. The process just described, may, however, be modified as follows:

The graphite is thoroughly moistened with nitric acid or with a mixture of nitric and sulphuric acid, by immersing it in the same for a short time, or allowing it to stand under the liquid; subsequently the graphite is washed until the water flowing off is free from acid, and then calcined, which treatment serves at the same time to recover almost the whole of the acid.

Second method: Graphite is heated for some time with a solution of a bichromate, or of a permanganate, in an acid or a mixture of acids, subsequently scooped out and calcined; the potassium chlorate usually employed being thus replaced by a bichromate or a permanganate which has never before been used for such a purpose.

Third method: Graphite is mixed with potassium chlorate, nitric acid is added, the whole is heated for some time, subsequently washed and calcined. In some cases, it is not necessary to wash the material before calcining.

Fourth method: Graphite is heated for some time with concentrated nitric acid or concentrated sulphuric acid, then scooped out, washed (if required) and subsequently calcined.

After having been calcined and thereby highly inflated, the graphite is thrown into water and stirred, during which operation the impurities are either dissolved, or collected at the bottom, while the inflated graphite is light enough to float on the water. Subsequently the graphite is scooped off and dried and is now ready to be used for certain purposes, for instance, for being pressed into sheets. For other purposes it should be more finely divided, which may be effected by using the graphite, that has been treated by one of the above methods and thereby inflated, as a raw material for one of the four processes described above, that is to say, by treating the same material repeatedly.

The processes described under (1) which only consist in thoroughly moistening the graphite with certain reagents, and directly calcining it, have all been discovered by myself and possess the advantage of attaining the desired result in a much shorter time, than Brodie's methods.

The possibility of using permanganates in method No. 1, and of merely using concentrated nitric acid in method No. 4 has also been discovered by myself, and none of the processes described have ever been used in practice.

wash-y

*Luza's Improvements in the Treatment or Purification of Graphite.*

The principal feature of method No. 2 consists in replacing potassium chlorate by bichromates or permanganates; process No. 3 substitutes for the sulphuric acid of Brodie's mixture (consisting of potassium chlorate and sulphuric acid) nitric acid, of which only small quantities need be employed. Method No. 1 shows, that it is sufficient, to use only concentrated sulphuric acid or only concentrated nitric acid, without the addition of any oxidising salts.

The graphite purified and prepared by the processes described may be moulded, to form vessels, plates, cylinders, tubes, or rods by means of pressure; or it may be used for the construction of rheostats or other electrical apparatus; or for the manufacture of pencils; for smoothing or polishing gun-powder or other explosive powder, to protect it against moisture; for the manufacture of alloys; also as a substitute for vegetable or animal charcoal in clarifying, purifying or disinfecting liquids; for the manufacture of lubricants or pigments, crucibles, fireproof utensils, binding substances, polishing powders; for sharpening knives; for the production of carbon-compounds, such as graphitic acid, mallic acid; for the construction of "platinized graphite" and other batteries, for which purpose the mass is specially suitable, on account of its plasticity, which renders the use of a binding substance unnecessary, whereas the ordinary graphite always retains the nature of a powder and cannot be moulded to form variously shaped solid objects, without the addition of a binding substance.

Having now particularly described and ascertained the nature of the said invention and in what manner the same is to be prepared, I declare that what I claim is:—

1. The preparation or purification of graphite by moistening the same with concentrated nitric acid, with concentrated sulphuric acid, or with a mixture of the two, or with a solution of oxygenous salts in acid, and immediately or a short time afterwards calcining it; or by thoroughly moistening the graphite with concentrated nitric acid, or with a mixture of concentrated nitric acid and concentrated sulphuric acid as described, subsequently washing it (until the water flowing off is free from acid) and calcining; or by heating the graphite with a solution of a bichromate or permanganate in acid, or in a mixture of acids, subsequently scooping out and calcining it; or by using Brodie's process with the modification, that the sulphuric acid is replaced by nitric acid; or by heating graphite only with concentrated nitric acid or concentrated sulphuric acid, scooping it off, eventually washing and calcining the same, all substantially as described.

Dated this 7th day of March 1892.

W. LUZA,

By Fairfax & Wetter,  
433, Strand, London, Agents.

London: Printed for Her Majesty's Stationery Office, by Darling & Son, Ltd.—1892.